

LiCl-NaF-Na₂WO₄ 熔盐体系中电沉积钨的研究

吴 仲 达

(北京师范大学化学系, 北京)

本文用循环伏安法研究了钨酸钠在 LiCl-NaF(80—20 mol%) 熔盐体系中的电化学还原过程, 并用 X 射线衍射法检测了由恒电位电解得到的阴极产物。结果表明, 钨酸钠的还原分两步进行, W(VI) 首先经二电子还原成 W(IV), 再经四电子还原成 W(0)。

由于钨具有良好的抗蚀性、耐热性和耐磨性, 钨镀层作为特种镀层之一引起人们极大的重视^[1]。但由于难熔金属除铬以外都难以从水溶液中电沉积, 所以对它们的研究多局限在熔盐体系。1956 年 Davies 等人首次报道^[2], 从熔融的硼酸盐-钨酸盐中可以电沉积钨, 但没有用于生产。1964 年 Senderoff 和 Mellors 通过电解钨的熔融氟化物得到钨的致密镀层, 并在生产中应用^[3]。可是, 该方法要求钨必须以合理的价态存在于槽液中, 操作上很难控制。后来, 许多作者进一步研究电沉积钨的新熔盐体系。如 Pavlovskii 等人曾研究钨的氧化物、钨酸盐在熔盐 NaCl-NaF 及 KCl-NaCl 中的电化学行为, 并提出一些专利^[4-7]。但上述体系的工作温度较高, 熔盐的成分也较复杂, 仍有待改进。本工作则采用 Na₂WO₄ 为溶质, 研究它在熔融温度较低的 LiCl-NaF 体系中电沉积钨的行为。

实 验

实验装置如图 1 所示。实验操作均在充满氩气的手套箱内进行。化学药品为分析纯试剂, 并经真空干燥处理, 使用前保存在手套箱内, H₂O 和 O₂ 的含量 < 10 ppm。

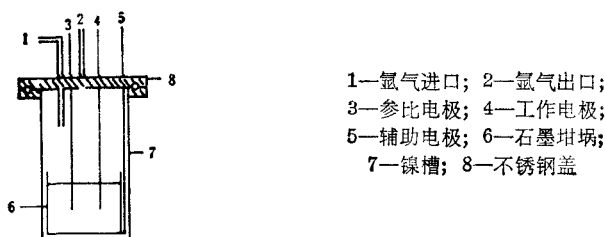


图1 实验装置示意图

石墨坩埚电解池兼作阳极, 阴极为 1 cm² 的铂片或 $\phi 0.4$ mm 的铂丝, 使用前先用三氯甲烷清洗, 再用二次蒸馏水洗, 然后烘干。

循环伏安和恒电位电解实验使用美国 PAR 公司生产的 Model 371、175 实验仪器及 Houston 2000 记录仪。X 射线衍射实验使用日本 Rigaku 生产的 D/MAX-III X 射线衍射仪。参比电极采用氮化硼为隔膜的 Ni/NiF₂ 电极 (0.01 mol·kg⁻¹)^[8]。实验温度 680 ± 1 °C。

结果和讨论

添加钨酸钠之前, 作 LiCl-NaF 熔盐基底的循环伏安图, 电位扫描范围从 $+0.80\text{ V}$ 至 -1.90 V (见图 2). 从图中确认 LiCl-NaF 熔盐基底中不含其它杂质时, 开始加入 Na_2WO_4 .

钨酸钠加入后, 再作循环伏安图, 可观察到还原电流峰 1 和峰 2, 反扫时, 可观察到氧化电流峰 3 和峰 4 (见图 3).

随着添加 Na_2WO_4 浓度的增大, 还原峰和氧化峰的峰高也增大. 利用峰 1 高度与 Na_2WO_4 浓度作图可得直线 (图 4). 由此表明, 还原电流峰的产生与 Na_2WO_4 发生电极反应有关.

通过恒电位电解在铂基体上可得固态产物. 用 X 射线衍射法分析电解产物, 所得结果表明, 控制电位低于 -1.35 V 进行电解时, 得到的电解产物为钨 (见图 5), 高于这一电位时, 没有检测到金属钨的沉积. 电解条件和产物分析结果列于表 1.

从研究峰 1 的性质可知, 其峰电位 E_p 与扫描速度 ν 无关 (见图 6), 峰电流 i_p 与 $\nu^{1/2}$ 作图得一直线 (见图 7).

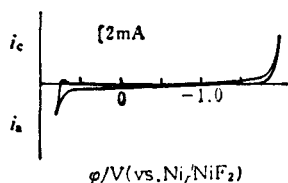


图 2 LiCl-NaF (80—20 mol%) 熔盐基底的循环伏安图

工作电极: Pt; 温度: $680 \pm 1^\circ\text{C}$;
扫描速度 ν : $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

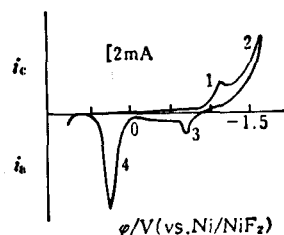


图 3 加入 Na_2WO_4 后的循环伏安图

$c_{\text{Na}_2\text{WO}_4} = 8.22 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 基底— LiCl-NaF (80—20 mol%) 其余实验条件与图 2 相同.

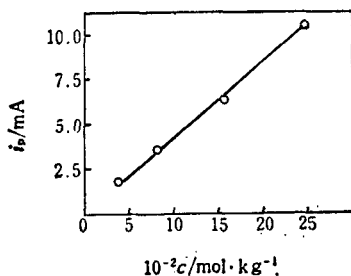


图 4 Na_2WO_4 的浓度与峰高的关系
实验条件与图 2 相同

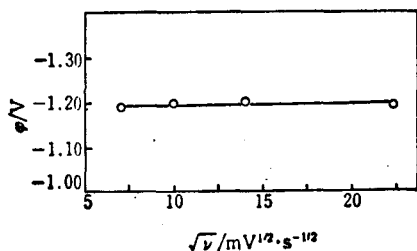


图 6 扫描速度与峰电位的关系
实验条件与图 3 相同

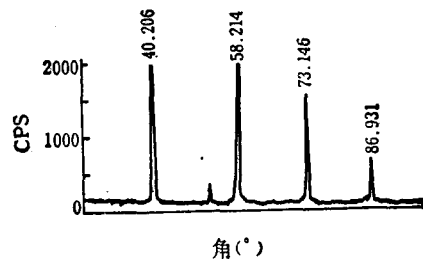


图 5 阴极电解产物的 X 射线衍射图

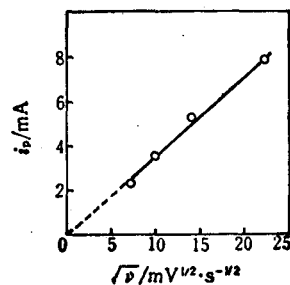


图 7 扫描速度与峰高的关系
实验条件与图 3 相同

表1 电解条件和阴极产物

编号	熔 盐 组 成	电极材料	电极面积 (cm ²)	电流密度 (mA·cm ⁻²)	电解时间 (h)	电解温度 (°C)	控制电位 (V)	阴极产物
1	LiCl-NaF(80—20 mol%) Na ₂ WO ₄ 8.22×10 ⁻² mol·kg ⁻¹	Pt	1	80—60	2	680±1	-1.60	W
2	LiCl-NaF(80—20 mol%) Na ₂ WO ₄ 3.86×10 ⁻² mol·kg ⁻¹	Pt	1	60—40	3	680±1	-1.50	W
3	LiCl-NaF(80—20 mol%) Na ₂ WO ₄ 2.53×10 ⁻¹ mol·kg ⁻¹	Pt	1	55—40	3	680±1	-1.40	W
4	LiCl-NaF(80—20 mol%) Na ₂ WO ₄ 2.53×10 ⁻¹ mol·kg ⁻¹	Pt	1	40—30	3	680±1	-1.30	—
5	LiCl-NaF(80—20 mol%) Na ₂ WO ₄ 2.53×10 ⁻¹ mol·kg ⁻¹	Pt	1	30—25	3	680±1	-1.20	—

由此表明峰1具有可逆电子转移反应的性质。根据文献[9],下列方程可近似估计这一步骤的反应电子数:

$$E_{p/2} - E_p = 2.2RT/nF \quad (1)$$

$$E_{1/2} - E_p = 1.11RT/nF \quad (2)$$

式中 $E_{p/2}$ 为半峰电位, $E_{1/2}$ 为半波电位。在 680°C 时

$$n = 0.1807 / E_{p/2} - E_p \quad (3)$$

$$n = 0.0912 / E_{1/2} - E_p \quad (4)$$

由峰1得到的实验数据为

$$E_{p/2} - E_p = 0.086 \text{ V} \quad (5)$$

$$E_{1/2} - E_p = 0.042 \text{ V} \quad (6)$$

将(5)和(6)的数据代入方程(3)和(4),求得这一步骤的平均反应电子数为 2.14。

以上结果表明, Na₂WO₄ 在 LiCl-NaF 熔盐中的还原过程是分两步进行的。W(VI)先经二电子还原为 W(IV),再经四电子还原为 W(0)。这一反应过程与 Stern 等人研究 Na₂WO₄ 与 Na₂CO₃ 在 (Li, Na, K)F 熔盐中还原生成碳化钨时得到的反应历程相似^[10]。

本文主要工作在美国田纳西大学化学系完成。Mamantov, G. 教授和 Schoebrechts, J. P. 博士曾给予热情的支持和有益的讨论,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Inman, D.; White, J., *J. Applied Electrochem.*, **1978**, 8, 375.
- [2] Davies, G.L.; Gentry, C.H.R., *Metallurgia*, **1956**, 53, 3.
- [3] Mellors, G. W.; Senderoff, S., *Belg. 658 463*, **1965**[*Chem. Abstr.*, **1966**, 64, 4604].
- [4] Pavlovskii, V. A.; Barkova, N. P.; Reznichenko, V. A.; Kadyrov, M. Kh., *U. S. S. R. 819 229*, **1981**[*Chem. Abstr.*, **1981**, 95, 15194].
- [5] Baraboshkin, A. N., *Proc. Int. Symp. Molten Salt Chem. Technol.*, 1st. **1983**, p. 173—176.
- [6] Gelov, S. F.; Igumov, M. S.; Kozlova, V. A.; Drobot, D. V.; Lovchinovskii, I. Yu.; Bushuev, Yu. G.; Malysheva, E. B.; Vinogradova, L. V., *U. S. S. R. SU 865 998*, **1981**[*Chem. Abstr.*, **1982**, 96, 13133].
- [7] Penoto, J. M.; Debrouwer, Y., *Fr 2514376*, **1983**[*Chem. Abstr.*, **1983**, 99, 60926].
- [8] Mamantov G.; Jenkins, H. W.; Manning, D. L., *Am. Chem. Soc. Div. of Fuel Chem. Preprints*, **1967**, 11, 1.
- [9] Nicholson R. S.; Shain, I., *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 706.
- [10] Stern, K. H.; Gadomski, S. T., *Proc. Electrochem. Soc.*, **1984**, 84-2(Molten Salts), 611—620.

Study on the Electrodeposition of Tungsten from LiCl-NaF-Na₂WO₄ Molten Salts

Wu, Zhong-Da

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing)

Abstract

The processes of electrochemical reduction of tungstate in LiCl-NaF(80—20 mol%) melts at 680°C by use of cyclic voltametry has been studied. The cathodic products obtained by potentiostatic electrolysis were examined by X-ray diffraction. The results indicate that the tungstate is reduced in two steps, undergoes a two electron reduction to W(IV) followed by a four electron reduction to W(0).